

DOI 10.15589/jnn20150414
УДК 504.4.054
Т76

DETERMINATION OF THE DEGREE OF HEAVY METALS
ACCUMULATION IN THE BUG ESTUARY AQUATIC ORGANISMS

ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ КУМУЛЯЦІЇ
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГІДРОБІОНТАХ БУЗЬКОГО ЛИМАНУ

Ganna G. Trokhymenko

antr@ukr.net

ORCID: 0000-0002-0835-3551

Nina V. Tsyhanyuk

ninarichy@inbox.ru

ORCID: 0000-0003-4013-8875

Г. Г. Трохименко

канд. біол. наук, доц.¹

Н. В. Циганюк

інженер²

¹*Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Mykolaiv*

²*Development Department of «Mykolaivvodokanal» MUS, Mykolaiv*

¹*Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова, м. Миколаїв*

²*Відділ розвитку МКП «Миколаївводоканал», м. Миколаїв*

Abstract. The main aim of the article is the determination of the heavy metal accumulation level in the Bug estuary aquatic organisms (silver carp and monkey goby). The technique of sample preparation and measurement of heavy metals content in the fish bodies by C-115M1 atomic absorption spectrophotometer is represented. The concentration of chemicals in the bodies of silver carp and monkey goby has been determined. The influence of heavy metals on aquatic organisms is shown. The heavy metals by the degree of toxicity and hazard to the Bug estuary aquatic organisms can be arranged in the following row (in order of hazard reduction): manganese – iron – zinc – chromium – nickel – copper. The analysis of the results leads to the conclusion that all the studied metals are in the Bug estuary fish bodies and confirms the significant anthropogenic pressure on the hydroecosystem of the basin.

Key words: heavy metals; aquatic organisms; atomic absorption spectrophotometer; toxicity; metal content increase-rank ranks.

Анотація. З'ясовано рівень накопичення важких металів в організмах гідробіонтів (карась сріблястий і бичок-пісковик) Бузького лиману. Показано методику підготовки проб і встановлення вмісту важких металів в організмах риб за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра C-115M1. Встановлено концентрацію хімічних речовин в організмі карася сріблястого звичайного і бичка-пісковика.

Ключові слова: важкі метали; гідробіонти; атомно-абсорбційний спектрофотометр; токсичність; ряди зростання вмісту металів.

Аннотация. Выявлен уровень накопления тяжелых металлов в организмах гидробионтов (карась серебрястый и бычок-песчаник) Бугского лимана. Показана методика подготовки проб и определения содержания тяжелых металлов в организмах рыб с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра C-115M1. Определена концентрация химических веществ в организме карася серебрястого обычного и бычка-песчаника.

Ключевые слова: тяжелые металлы; гидробионты; атомно-абсорбционный спектрофотометр; токсичность; ряды роста содержания металлов.

REFERENCES

- [1] Yevtushenko N. Yu. *Osobennosti nakopleniya tyazhelykh metallov v tkanyakh ryb Kremenchugskogo vodokhranilishcha* [Specific features of heavy metals accumulation in the tissues of Kremenchug water storage fish]. *Gidrobiologicheskij zhurnal — Hydrobiological journal*. 1996, vol. 32, no. 4. 58 p.
- [2] Korableva A. I. *Ekologicheskaya ekspertiza i ekologicheskaya inspektsiya* [Environmental impact assessment and inspection]. Dnepropetrovsk, Poligrafist Publ., 2002. 220 p.
- [3] Stepanov N. Yu., Latypova V. Z., Anokhina O. K., Tairov R. G. *Sorbtsionnaya sposobnost i faktory formirovaniya khimicheskogo sostava donnykh oblozheniy Kuibyshevskogo i Nizhnekamenskogo vodokhranilishcha* [Sorption capacity and factors of formation of bottom sediments chemical composition of Kuibyshev and Nizhnekamensk water storages]. *Ekologicheskaya khimiya — Ecological Chemistry*. 2003, vol. 2, no. 12, pp. 105–116.

- [4] Fedonenko O. V., Yesipova N. B., Ananieva T. V. *Vazhki metaly v tkanynakh i orhanakh karasia sribliastoho (CARASSIUMS AURATUS GIBELIO). Zaporizke vodokhovyshche* [Heavy metals in tissues and organs of silver carp (CARASSIUMS AURATUS GIBELIO). Zaporizhia water storage]. *Visnyk Lviv. UNTU. Seriiia biolohichna* [Bulletin of Lviv. UNTU. Biology Series], 2008, issue 46, pp. 97–100.
- [5] Weher S. M., Nussey G., Vuren J. H. J., Preez H. H. Levels of heavy metal Cd, Cu and Zn in three fish species collected from the Northern Jordan Valley. *Jordan journal of biological sciences*, 2008, vol. 1, no. 1, pp. 41–46.
- [6] Nussey G. Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissue of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga. *Water SA*, 2000, vol. 26, no. 2, pp. 269–283.
- [7] Jayakumar P., Jayakumar P., Paul V. I. Patterns of cadmium accumulation in selected tissues of the catfish *Clarias batrachus* (Linn.) exposed to sublethal concentration of cadmium chloride. *Veterinarski arhiv*, 2006, vol. 76, no. 2, pp. 167–177.
- [8] Bochenek I., Protasowicki M., Brucka Jastrz M. Concentrations of Cd, Pb, Zn, and Cu in roach, *Rutilus rutilus* (L.) from the lower reaches of the Oder river, and their correlation with concentrations of heavy metals in bottom sediments collected in the same area. *Archives of polish fisheries*, 2008, vol. 16, no. 1, pp. 21–36.
- [9] Di Giulio R., Hinton D. *The Toxicology of Fishes*. CRC Press, 2008. 1096 p.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Україна належить до країн, мало забезпечених водними ресурсами. Найбільш гостро дефіцит водних ресурсів відчувається в посушливих регіонах (степова зона). Крім того, за останні десятиліття в державі спостерігається погіршення якості поверхневих вод, що в окремих районах досягає критичного рівня. Тому в сучасних умовах забезпечення різних галузей економіки водними ресурсами необхідної кількості й відповідної якості — першочергове завдання водного господарства.

Роль мікроелементів в організмі риб подібна до їх ролі в організмі ссавців та інших тварин. За даними вчених МДУ імені Ломоносова А. Г. Дмитрієва та дослідника Астраханського державного університету Д. В. Воробйова, які встановили, що у риб простетичні групи ферментів і стимуляторів окремих ланок обміну речовин використовуються ті самі мікроелементи, що й у теплокровних тварин. Зокрема, залізо посідає центральне місце в окисно-відновних процесах і входить до складу гемоглобіну й гемвмісних ферментів (цитохромів) системи тканинного дихання [1, 2]. Мідь бере опосередковану участь у процесах еритропоезу й у функціонуванні системи імунного захисту, регуляції активності ферментів енергетичного обміну. Марганець входить до складу багатьох ферментних систем і стимулює обмін білків, жирів і вуглеводів, впливає на фосфорно-кальцієвий обмін, процеси остеогенезу, кровотворення й розмноження у риб. Цинк пов'язаний з метаболізмом простагландинів, білків і нуклеїнових кислот і засвоєнням поживних речовин корму. Крім того, мідь, марганець і цинк є складовими антиоксидантних ферментів, які захищають організм риб від деструктивної дії вільних радикалів [3].

Висока мінливість вмісту важких металів у гідробіонтах зумовлена гідрохімічними умовами, формами знаходження елементів у середовищі, умовами живлення, сезонними факторами, забрудненням, роз-

мірами тварин, метаболічними потребами, інтенсивністю обміну й низкої інших факторів. Для багатьох видів водних тварин визначають сезонні особливості накопичення. Встановлено, що в тілі гідробіонтів вміст мікроелементів змінюється сезонно: взимку організм втрачає мікроелементи, а влітку отримує їх з навколишнього середовища [9]. Встановлено, що рівень Hg, Cd та Al змінюється також протягом коротших термінів. Їх максимальну кількість виявлено в липні. Серед причин автори називають як зовнішні чинники, так і особливості метаболізму.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

У спеціальній літературі в останні роки особливо акценту набувають роботи, пов'язані з посиленням надходженням і накопиченням у водних екосистемах різного типу іонів важких металів, які відносять до групи найбільш небезпечних видів антропогенного забруднення. При цьому зазначається, що важкі метали не піддаються хімічній біодеградації, демонструють постійну присутність у водних екосистемах, мають тривалий термін зберігання, перерозподіляються й акумулюються в різних компонентах гідроекосистеми [5–8]. Вони змінюють реакційну здатність і біологічну активність гідробіонтів, негативно впливають на їх обмін речовин і репродуктивні функції, призводять до зникнення із складу гідробіоценозів численних видів [1]. Найпоширенішими за чисельністю у водних системах є риби, тому важливо з'ясувати саме накопичення важких металів у їх організмі.

МЕТА РОБОТИ — встановлення рівня накопичення важких металів у гідробіонтах Бузького лиману (карась-сріблястий звичайний і бичок-пісковик).

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

При формуванні плану відбору проб зразків риби Бузького лиману увагу звертали на те, що забруднення відбувається на всій території водоймища, але

однією з найбільш антропогенно забруднених територій Бузького лиману є акваторія біля ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан»» і біля с. Галіцинове, оскільки тут відбувається скид стічних вод м. Миколаєва із очисних споруд. Саме тому відбір проб проводився в зоні впливу цих об'єктів (рис. 1).

Важкі метали досить стійкі: при їх надходженні до водойм вони включаються в кругообіг речовин і піддаються різним перетворенням. Неорганічні сполуки швидко зв'язуються буферною системою води і переходять в слаботорозчинні гідроксиди, карбонати, сульфідиди й фосфати, а також утворюють металоорганічні комплекси, адсорбуються донними відкладеннями. Під впливом живих організмів (мікробів та ін.) ртуть, олово, миш'як піддаються метилуванню, перетворюючись на більш токсичні алкільні сполуки. Крім того, метали здатні накопичуватися в різних організмах і передаватися в зростаючих кількостях за трофічними ланцюгами. При цьому відбувається поступове зростання концентрації. Особливо небезпечними є ртуть, цинк, свинець, кадмій, миш'як, оскільки вони, потрапляючи з їжею в організм людини і вищих тварин, викликають інтоксикацію.

Коефіцієнт матеріальної кумуляції коливається у них від сотень до кількох тисяч.

Вважають, що більша частина неорганічних сполук металів надходить в організм риб з їжею. Через зябра й шкіру проникають розчинні дисоціюючі солі й металоорганічні сполуки. Антропогенні джерела підвищують (у 2 – 13 разів) концентрацію важких металів у воді. З підвищенням концентрації чітко корелює вміст металів в органах риб. Серед важких металів особливу небезпеку для гідробіоценозів становлять Pb, Cu, Cd, Zn, Cr, Hg, які виявляють практично постійну присутність у водних екосистемах, поступово накопичуються у гідробіонтах, а отже, здійснюють уразливий вплив на організм людини. За цих обставин спостереження за концентрацією поллютантів і вивчення особливостей їх міграцій між ланками гідробіоценозів є невід'ємною частиною екологічного моніторингу водних екосистем будь-якого типу [2].

Для аналізу впливу й накопичення важких металів в організмах гідробіонтів Бузького лиману були розглянуті карась сріблястий і бичок-пісковик. Вміст важких металів у тканинах і органах карася сріблястого і зразків бичка-пісковика визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Приготування проб проводили за стандартною методикою підготовки зразків біоб'єктів для їх подальшого

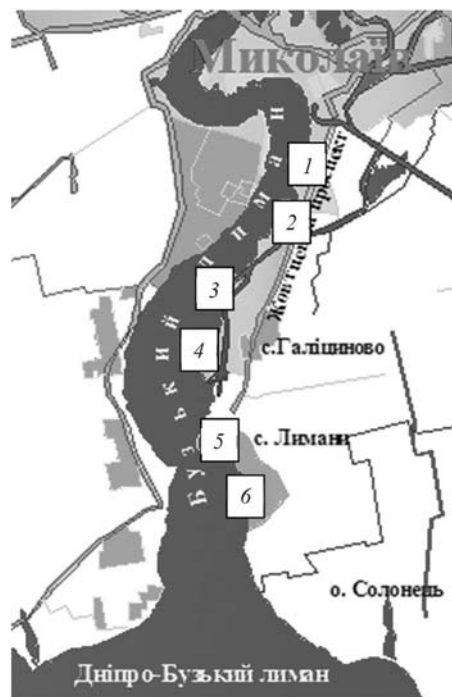


Рис. 1. Точки відбору проб для дослідження кумуляції важких металів в організмах гідробіонтів:

1 — 3,5 км вище скиду теплообмінних вод ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан»»; 2 — 0,5 км вище скиду теплообмінних вод ПАТ «Миколаївський суднобудівний завод «Океан»»; 3 — село Галіцинове, 8 км нижче міста; 4 — село Галіцинове, 11 км нижче міста; 5 — село Лимани, 1 км нижче ВАТ «Миколаївський глиноземний завод»; 6 — село Лимани, 4 км нижче ВАТ «Миколаївський глиноземний завод»

дослідження. Далі отримані проби досліджували на атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115М1.

Токсична дія більшості важких металів на риб зумовлена їх іонною формою. Підвищений вміст металів в організмах гідробіонтів свідчить про значну їх концентрацію у водному середовищі. Концентровані розчини солей металів спричиняють комплексну дію: порушують функції органів дихання, проникаючи в організм, вони змінюють проникність біологічних мембран, знижують вміст розчинних протеїнів, зв'язуються з сульфгідрильними і аміногрупами білків, знижуючи активність ферментів [3] або блокування ферментативних реакцій.

Ареал поширення бичка-пісковика складає близько 3 км, тому, проаналізувавши його, можна встановити вміст металів у точках відбору проб і на найближчій території (табл. 1).

Таблиця 1. Вміст важких металів у бичку-пісковіку за точками відбору, мг/кг

Точки відбору	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
F1	6,399	0,780	6,127	5,824	< 0,01	0,514	< 0,05
F2	6,050	0,353	6,593	9,022	< 0,01	0,246	< 0,05
F3	4,179	0,508	4,227	5,023	< 0,01	0,326	< 0,05
F4	3,677	0,215	4,614	5,489	< 0,01	0,142	0,184

В організмах бичків майже не виявлено свинець і хром, проте невелика концентрація останнього встановлена у 4 точці пробовідбору (рис. 2). За чинними нормами державних стандартів щодо вмісту токсичних речовин в їстівній частині риби, як харчовому продукті, важкі метали не повинні перевищувати наступні ліміти: Cu — 10,0 мг/кг, Zn — 40,0 мг/кг, Pb — 2,9 мг/кг, Mn — 34 мг/кг, Ni — 56 мг/кг, Fe — 48 мг/кг. У результаті цього порівняння було встановлено, що отримані концентрації важких металів у організмах бичка-піскови́ка не перевищують значення гранично допустимих концентрацій.

Оскільки в Бузькому лимані, який перебуває під потужним пресом техногенного забруднення, карась є одним із основних об'єктів промислового й аматорського лову, то становить інтерес вивчення рівнів накопичення важких металів в органах і тканинах представників цього виду (табл. 2). Дослідивши даний вид риби, можна проаналізувати значну частину екосистеми Бузького лиман на вміст важких металів, оскільки карась досить великий ареал проживання (від 3 до 10 км).

Аналіз розподілу важких металів в органах карася сріблястого показав, що основна їх частина депонована в лусці, дещо менше — в плавниках, кістках і кишках. Метали транспортуються в організмі риб потоком крові й вступають у прямий контакт з органами і тканинами, у яких можуть накопичуватися [4]. Вміст важких металів у м'язах значно менший, ніж в інших органах карася сріблястого. М'язи є неактивною тканиною щодо акумуляції металів [5]. Однією з причин, яка пояснює низькі показники біоакумуляції металів у м'язах, є те, що м'язи не перебувають у прямому контакті із середовищем токсиканта, мають загальний зовнішній захист — шкіру, яка в багатьох випадках запобігає проникненню токсиканта [6].

Якщо врахувати той факт, що основну частину маси тіла риби складають м'язи, то виявляється, що основна кількість важких металів за абсолютними величинами міститься саме в м'язах.

Високий вміст металів в організмі карася зумовлений типом харчування останнього: карась веде придонний спосіб життя й акумулює в собі токсиканти, які знаходяться в ґрунті. Таким чином, карась

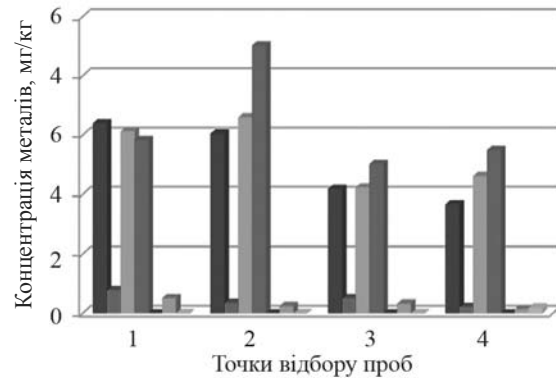


Рис. 2. Вміст важких металів в бичку-пісковику:

■ — Zn; ■ — Ni; ■ — Fe; ■ — Mn; ■ — Pb; ■ — Cu; ■ — Cr

накопичує значну кількість важких металів за сумарним ефектом з води, донних відкладень, водоростей і рослинної, а також продуктів його харчування, що знаходяться на дні водоймища, а саме рачків, личин комарів та інших комах, які живуть в мулистих ґрунтах, черв'яків й водних рослин. Як видно з отриманих даних, розглянуті важкі метали розподіляються в органах і тканинах карася нерівномірно. Це пояснюється, з одного боку, різною здатністю тканин риб до накопичення, що зумовлено їх неоднаковою хімічною і фізичною структурою і складом, а також різною швидкістю обміну речовин [7].

Як видно з отриманих даних (рис. 3), названі важкі метали розподіляються в органах і тканинах карася нерівномірно. Залежно від здатності до накопичення важких металів частинами тіла й органами карася їх можна розташувати в порядку зростання концентрації важких металів: луска > кістки > плавники > кістки > голова > ікра > м'язи.

Особливістю металів як забруднювачів є те, що на відміну від органічних забруднювальних речовин, що піддаються метаболічному розпаду, метали здатні лише до міжорганного і міжклітинного специфічного перерозподілу. Під час розподілу в тканинах метали зв'язуються з білками тканин, а також можуть проникати в клітини [8].

Свинець у відібраних досліджуваних зразках відсутній. За ступенем токсичності й небезпеки для

Таблиця 2. Концентрація хімічних речовин в організмі карася сріблястого звичайного, мг/кг

Зразок	Концентрація важких металів, мг/кг						
	Zn	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr
Голова	1,221	0,174	3,220	6,528	< 0,01	0,068	0,902
Кістки	2,904	0,484	2,943	6,804	< 0,01	0,137	1,309
Луска	5,038	0,306	2,767	11,458	< 0,01	0,210	2,156
Кишки	1,710	0,283	16,865	7,124	< 0,01	0,127	0,423
Ікра	2,579	0,198	5,742	0,992	< 0,01	0,087	< 0,05
Плавники	2,962	0,402	7,972	10,467	< 0,01	0,159	1,415
М'язи	1,548	0,104	2,487	0,967	< 0,01	0,076	0,119

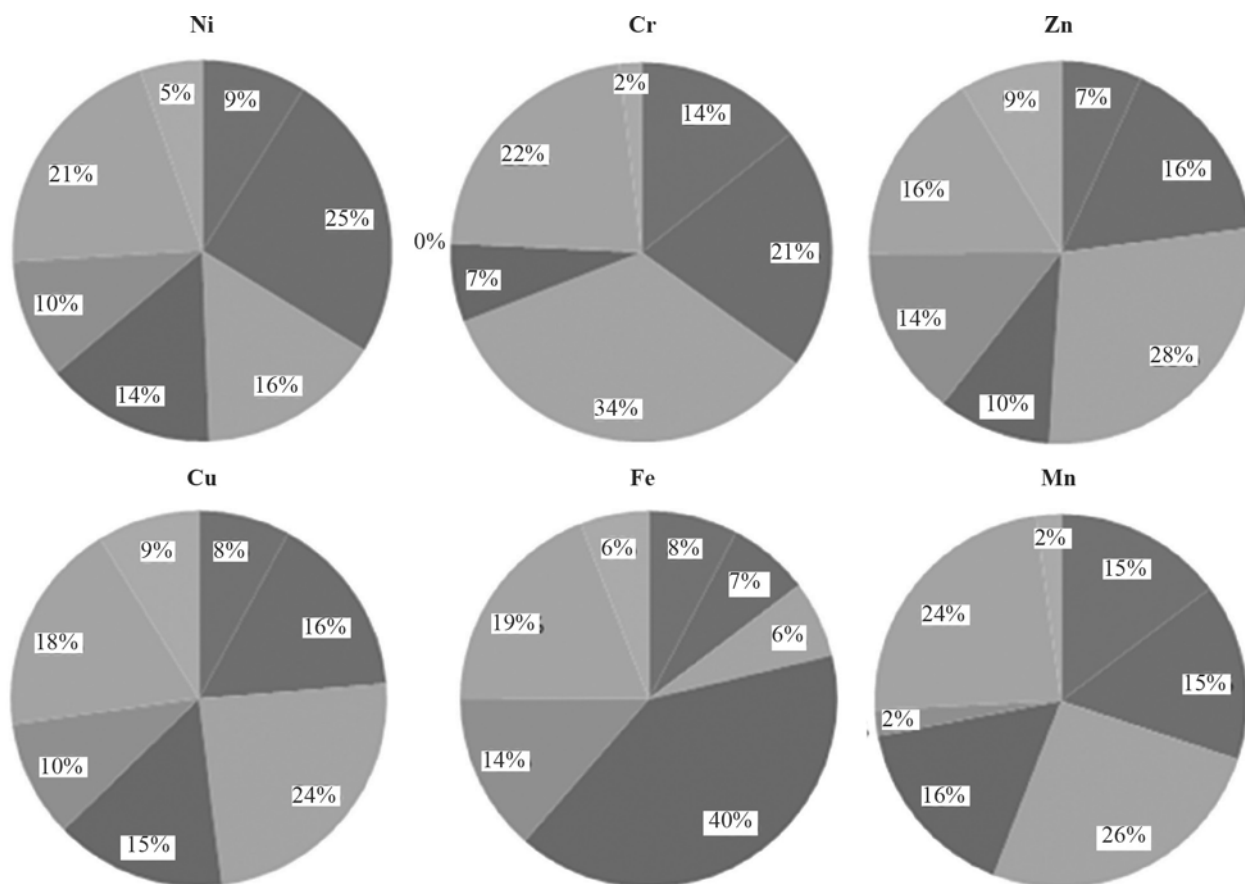


Рис. 3. Вміст важких металів у зразках карася, %:

■ — голова; ■ — кістки; ■ — луска; ■ — кишки; ■ — ікра; ■ — плавники; ■ — м'язи

гідробіонтів Бузького лиману важкі метали можна розташувати в такий ряд (в порядку її зниження): марганець — залізо — цинк — хром — нікель — мідь.

ВИСНОВКИ. Проблема надходження важких металів до водного середовища є досить актуальною на сьогодні і важливою для збереження водних екосистем водойм, а отже, для здоров'я населення.

При проведенні дослідження впливу важких металів на організм гідробіонтів Бузького лиману було встановлено, що концентрації важких металів у зразках бичка-піскови́ка не перевищують значення ГДК. Хром взагалі відсутній і не впливає на організм даного виду риб, хоча концентрація останнього і з'являється у 4 точці пробовідбору, що свідчить про надходження хрому з міських очисних споруд м. Миколаєва, які знаходяться в районі с. Галіцинове.

Дослідження розповсюдження й накопичення важких металів в органах і тканинах карася сріблястого показали, що різні органи по-різному кумулюють важкі метали. Найбільша концентрація іони

важких металів спостерігається в лусці, а найнижча — в ікрі та м'язах. Оскільки більшу частину тіла риби становлять м'язи й внутрішні органи, то за загальними розрахунками найбільша концентрація ВМ спостерігається саме в них.

Аналіз розподілу важких металів в органах карася сріблястого показав, що основна їх частина депонувана в лусці, дещо менше – в плавниках, кістках та кишках. Їх вміст не перевищує значення ГДК. Свинець у даних зразках карася сріблястого відсутній.

Визначені концентрації не перевищують нормами державних стандартів щодо вмісту токсичних речовин в їстівній частині риби, як у харчовому продукті. Хоча спостерігаються значні концентрації заліза та марганцю.

Аналіз результатів дає змогу зробити висновки про наявність усіх досліджуваних металів в органах риб Бузького лиману, що підтверджує значний антропогенний прес на гідроекосистему даного водоймища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] **Евтушенко, Н. Ю.** Особенности накопления тяжелых металлов в тканях рыб Кременчугского водохранилища [Текст] / Н. Ю. Евтушенко // Гидробиологический журнал. — 1996. — Т. 32. — № 4. — С. 58–66.

- [2] **Кораблева, А. И.** Экологическая экспертиза и экологическая инспекция [Текст]/А. И. Кораблева. — Днепропетровск : Полиграфист, 2002. — С. 220.
- [3] **Степанов Н. Ю.** Сорбционная способность и факторы формирования химического состава донных обложений Куйбышевского и Нижнекамского водохранилища [Текст]/Н. Ю. Степанов, В. З. Латыпова, О. К. Анохина, Р. Г. Таиров // Экологическая химия, 2003. — № 12 (2). — С. 105–116.
- [4] **Федоненко, О. В.** Важкі метали в тканинах і органах карася сріблястого (CARASSIUMS AURATUS GIBELIO). Запорізьке водосховище [Текст]/Н. Б. Єсіпова, Т. В. Ананьєва // Вісник Львів. УНТУ. Серія біологічна, 2008. — Вип. 46. — С. 97–100.
- [5] **Weher S. M. Al.** Levels of heavy metal Cd, Cu and Zn in three fish species collected from the Northern Jordan Valley, Jordan/S. M. Al Weher // Jordan journal of biological sciences, 2008. — Vol. 1. — No. 1. — Pp. 41–46.
- [6] **Nussey G.** Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissue of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga/G. Nussey, J. H. J. Vuren, H. H. Preez // Water SA., 2000. — Vol. 26. — no. 2. — Pp. 269–283.
- [7] **Jayakumar P.** Patterns of cadmium accumulation in selected tissues of the catfish *Clarias batrachus* (Linn.) exposed to sublethal concentration of cadmium chloride/P. Jayakumar, V. I. Paul // Veterinarski arhiv, 2006. — Vol. 76. — No. 2. — Pp. 167–177.
- [8] **Bochenek I.** Concentrations of Cd, Pb, Zn, and Cu in roach, *Rutilus rutilus* (L.) from the lower reaches of the Oder river, and their correlation with concentrations of heavy metals in bottom sediments collected in the same area / I. Bochenek, M. Protasowicki, E. Brucka Jastrz // Archives of polish fisheries, 2008. — Vol. 16. — No. 1. — P. 21–36.
- [9] **Di Giulio R.** The Toxicology of Fishes // R. Di Giulio, D. Hinton. — CRC Press, 2008. — 1096 p.

© Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк

Надійшла до редколегії 04.08.2015

Статтю рекомендує до друку член редколегії ЗНП НУК
д-р техн. наук, проф. *М. І. Радченко*